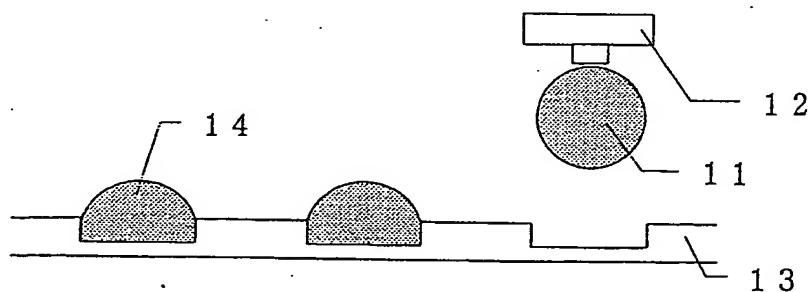




(51) 国際特許分類7 H01L 21/208, C01B 33/02	A1	(11) 国際公開番号 WO00/59014
		(43) 国際公開日 2000年10月5日(05.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01987		松木安生(MATSUKI, Yasuo)[JP/JP]
(22) 国際出願日 2000年3月29日(29.03.00)		竹内安正(TAKEUCHI, Yasumasa)[JP/JP] 〒104-0045 東京都中央区築地2丁目11番24号
(30) 優先権データ 特願平11/90311 1999年3月30日(30.03.99)	JP	ジェイエスアール株式会社内 Tokyo, (JP)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 鈴木喜三郎, 外(SUZUKI, Kisaburo et al.) 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号
ジェイエスアール株式会社(JSR CORPORATION)[JP/JP] 〒104-0045 東京都中央区築地2丁目11番24号 Tokyo, (JP)		セイコーエプソン株式会社 知的財産部内 Nagano, (JP)
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 関 俊一(SEKI, Shunichi)[JP/JP] 下田達也(SHIMODA, Tatsuya)[JP/JP] 宮下 悟(MIYASHITA, Satoru)[JP/JP] 古沢昌宏(FURUSAWA, Masahiro)[JP/JP] 湯田坂一夫(YUDASAKA, Ichio)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR FORMING A SILICON FILM AND INK COMPOSITION FOR INK JET

(54) 発明の名称 シリコン膜形成方法およびインクジェット用インク組成物



(57) Abstract

A method for forming a silicon film which comprises discharging an ink composition (11) selectively onto a predetermined region of a substrate using an ink jet head (12) to form a pattern of a silicon precursor, and then subjecting the pattern to a treatment by heat and/or light to convert the silicon precursor to an amorphous silicon film or a poly-crystal silicon film. The method can be used for providing a silicon film pattern on a large area portion of a substrate with saving energy with a low cost.

(57)要約

シリコン前駆体を含有するインク組成物(11)をインクジェットヘッド(12)により基板上の所定領域に選択的に吐出し、シリコン前駆体のパターンを形成した後、熱及び/または光処理を施し、該シリコン前駆体をアモルファス状のシリコン膜又は多結晶シリコン膜に変換する。こうして、大面積上に、省エネルギー且つ低コストでシリコン膜パターンを得る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スリランカ
AL アルバニア	EE エストニア	L1 リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジ兰
BE ベルギー	GE グルジア	MA モコッコ	TD チャード
BF ブルガリア・ファン	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴー	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
C1 コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジニール	YU ニーベルラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK テンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

シリコン膜形成方法およびインクジェット用インク組成物

技術分野

本発明は、LSI、薄膜トランジスタ、及び感光体用途でのシリコン膜をインクジェット法でパターン形成するためのシリコン前駆体含有インク組成物およびインクジェット法によるシリコン膜形成方法に関する。

背景技術

従来、アモルファスシリコン膜やポリシリコン膜の形成方法としては、モノシリランガスやジシランガスの熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法やプラズマCVD、光CVD等が利用されており、一般的にはポリシリコンは熱CVD (J. Vac. Sci. Technology., 14巻1082頁(1977年) 参照) で、またアモルファスシリコンはプラズマCVD (Solid State Com., 17巻1193頁(1975年) 参照) が広く用いられており、薄膜トランジスターを有する液晶表示素子、太陽電池などの製造に利用されている。

しかしこれらのCVD法によるシリコン膜の形成においては、プロセス面では以下の点で更なる改良が待たれていた。①気相反応を用いるため気相でシリコンの粒子が発生するため装置の汚染や異物の発生による生産歩留まりが低い。②原料がガス状であるため、表面に凹凸のある基板上には均一膜厚のものが得られにくい。③膜の形成速度が遅いため生産性が低い。④プラズマCVD法においては複雑で高価な高周波発生装置や真空装置などが必要である。

また、材料面では毒性、反応性の高いガス状の水素化ケイ素を用いるため取り扱いに難点があるのみでなく、ガス状であるため密閉状の真空装置が必要である。一般にこれらの装置は大掛かりなもので装置自体が高価であるのみでなく、真空系やプラズマ系に多大のエネルギーを消費するため製品のコスト高に繋がっている。

近年、これに対して真空系を使わずに液体状の水素化ケイ素を塗布する方法が提案されている。特開平1—29661号公報にはガス状の原料を冷却した基板上に液体化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を形成する方法が開示されているが、以下のような問題点がある。①原料の水素化ケイ素を気化と冷却を続けて行うため複雑な装置が必要になるのみでなく、膜厚の制御が困難である。

一方、固体状の水素化ケイ素ポリマーの例が英国特許GB—2077710Aに報告されているが、溶媒に不溶なためコーティングによる膜を形成することができない。

更に、太陽電池の製造を目的として特開平9—237927号公報にはポリシランの溶液を大面積基板に噴霧し塗布した後、熱分解してシリコン膜を遊離させる方法が開示されている。しかし、炭素を含有するケイ素化合物では、熱分解或いは紫外線照射による光分解では炭素が不純物として多量に残ってしまうため電気特性の優れたアモルファス或いは多結晶シリコン膜を得ることが困難である。

上記シリコン半導体膜は通常、周期律表の第3族元素や第5族元素でドーピングし、p型またはn型の半導体として使用される。これらのドーピングは通常、シリコン膜を形成した後、熱拡散やイオン注入法により行われる。これらのドーピングは真空中で行われるため、プロセスコントロールが繁雑で、特に大型基板上に均一のドープされたシリコン膜を形成するのは困難であった。

これに対し既記述特開平9—237927号公報にはp型、n型の導電型を与えるアルキル化合物をポリシラン溶液に添加し塗布する方法或いはドーパント源を含有する雰囲気中でポリシラン溶液を塗布した膜を熱分解する方法が開示されている。しかし、前者ではポリシランとドーパント含有アルキル化合物の溶解性の違いから均一にドープされた膜が得られなかったり、炭素を含有しているため上述したように最終的に形成された膜に多量の炭素が不純物として残ってしまう。また、後者ではドープ量の制御が困難である。

そして、従来はシリコン膜のパターンを形成する場合には、上述したような方法で基板全体に形成したシリコン膜を形成した後、所望のパターンをフォトリソグラフィー、エッチング法により形成する方法が採用されている。しかしながら

ら、大面積にわたってシリコン膜パターンを形成し、多数の素子を形成する場合には、工程数も多く、高価な装置や多種の材料を使用し多大のエネルギーを消費するために生産コストが高くなるという欠点があった。

発明の開示

本発明の目的は、特に大面積の基板にシリコン膜の所望のパターンを有するデバイスの製造において、従来の真空プロセス、フォトリソグラフィー、エッチング、などを行わずに、省エネルギーかつ低成本で安定的にシリコン膜の所望のパターンを形成するための材料となる組成物及びシリコン膜形成方法を提供することである。また、ホウ素もしくはリンでドーピングされたシリコン膜を形成するデバイスの製造において、溶液を用いてシリコン膜前駆体として変性ケイ素化合物からなる膜を形成した後、該シリコン前駆体膜を不活性雰囲気中で熱および／または光処理により半導体のシリコンに変換するとともにドーピングも同時に行うことができるシリコン前駆体含有組成物およびシリコン膜（パターン）形成方法を提供するものである。

本発明によれば、ケイ素化合物を含有するインク組成物をインクジェット法により基板上にパターン塗布することを特徴とするシリコン膜形成方法が提供される。

更に本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、下記一般式(I)又は(II)で表されるケイ素化合物を含むインク材料組成物が優れた材料安定性、吐出安定性およびインクジェット法による塗布均一性を有し、さらに該溶液によるシリコン前駆体塗膜を熱および/または光処理することにより溶媒を取り込むことなく良好なシリコン膜に変換し、所望のシリコン膜のパターンを基板上に形成できることを見出した。

即ち、本発明によれば、下記一般式（I）又は（II）で表わされるケイ素化合物を含有する組成物をインクジェット法により基板上にパターン塗布することを特徴とするシリコン膜形成方法が提供される。

(ここで、 n は3以上の整数を表し m は n または $2n-2$ または $2n$ または $2n+2$ のいずれかである)

+ 2 の整数を表し、X は水素原子および／またはハロゲン原子を表す)



(ここで、X は水素原子および／またはハロゲン原子を表し、Y はホウ素原子またはリン原子を表し、a は 3 以上の整数を表し、b は a 以上で $2a + c + 2$ 以下の整数を表し、c は 1 以上で a 以下の整数を表す)

また、一般式 (I) で表わされるケイ素化合物及び一般式 (II) で表わされるケイ素化合物を混合して用いることが好ましい。

一方、本発明によれば、上記一般式 (I) で表わされるケイ素化合物、及び／又は上記一般式 (II) で表わされるケイ素化合物と該ケイ素化合物を溶解するための溶媒からなり、該溶液が特定の粘度、表面張力、固体分濃度を有するインクジェット用のケイ素化合物含有溶液組成物が提供される。

図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 1 に係るインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成工程を示す図である。

第 1 図は、実施例 2 に係るインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成工程を示す図である。

第 3 図は、実施例 3 に係るインクジェット法による p 型シリコン薄膜のパターン形成工程を示す図である。

第 4 図は、実施例 4 に係るインクジェット法による n 型シリコン薄膜のパターン形成工程を示す図である。

第 5 図は、実施例 5 に係るインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成工程を示す図である。

第 6 図は、実施例 6 に係るインクジェット法による n 型および p 型シリコン薄膜のパターン形成工程を示す図である。

第 7 図は、実施例 7 に係るインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成工程を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明にシリコン膜の形成方法において使用されるケイ素化合物は、好ましくは、

一般式 (I) Si_nX_m

(ここで、nは3以上の整数を表し mはnまたは $2n - 2$ または $2n$ または $2n + 2$ の整数を表し、Xは水素原子および/またはハロゲン原子を表す)
で表される化合物、ならびに

一般式 (II) $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$

(ここで、Xは水素原子および/またはハロゲン原子を表し、Yはホウ素原子またはリン原子を表し、aは3以上の整数を表し、bはa以上で $2a + c + 2$ 以下の整数を表し、cは1以上でa以下の整数を表す) で表される化合物が好適に用いられる。

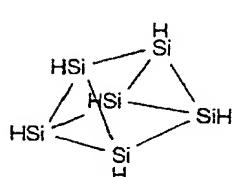
これら一般式 (I)、(II)において、nは3以上の整数であり、a+cは4以上の整数であるが、熱力学的安定性、溶解性、精製の容易性などの点で、一般式 (I) については、nが5～20程度、特に5あるいは6の環状ケイ素化合物が、一般式 (II) については、a+cが5～20程度、特に5あるいは6のケイ素化合物が好ましい。5より小さい場合にはケイ素化合物自体が環による歪みにより不安定になるため取り扱いに難点が生じる。またnおよびa+cが20より大きい場合にはケイ素化合物の凝集力に起因する溶解性の低下が認められ使用する溶媒の選択が狭まる。

また、本発明に使用するケイ素化合物の一般式 (I)、(II)において、Xは水素原子および/またはハロゲン原子である。これらのケイ素化合物はシリコン膜への前駆体化合物であるため、熱および/または光の処理で最終的にはアモルファス或いは多結晶状シリコンにする必要があり、ケイ素-水素結合、ケイ素-ハロゲン結合は上記の処理で開裂し新たにケイ素-ケイ素結合が生じ最終的にシリコンへと変化されるものである。ハロゲン原子としては、通常フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子であり、上記結合開裂の点で塩素、臭素が好ましい。Xは水素原子単独またはハロゲン原子単独でもよいし、水素原子とハロゲン

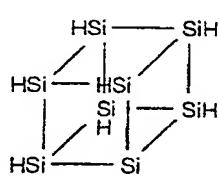
原子の総和が一般式（I）または（II）を満たすような部分ハロゲン化ケイ素化合物でもよい。

本発明において使用される一般式（I） $S_{i,n}X_m$ で表されるケイ素化合物の例を示す。まず、 $m = 2n + 2$ である化合物の具体例としては、トリシラン、テトラシラン、ペンタシラン、ヘキサシラン、ヘプタシランなどの水素化シラン、またこれらの水素原子の一部またはすべてをハロゲン原子に置換したものが挙げられる。 $m = 2n$ である具体例としては、シクロトリシラン、シクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シリルシクロヘキサシラン、シクロヘプタシラン、などの一個の環系を有する水素化ケイ素化合物およびこれらの水素原子の一部またはすべてをハロゲン原子に置換したヘキサクロルシクロトリシラン、トリクロルシクロトリシラン、オクタクロルシクロテトラシラン、テトラクロルシクロテトラシラン、デカクロルシクロペンタシラン、ペンタクロルシクロペンタシラン、ドデカクロルシクロヘキサシラン、ヘキサクロルシクロヘキサシラン、テトラデカクロルシクロヘプタシラン、ヘプタクロルシクロヘプタシラン、ヘキサブロモシクロトリシラン、トリブロモシクロトリシラン、ペンタブロモシクロトリシラン、テトラブロモシクロトリシラン、オクタブロモシクロテトラシラン、テトラブロモシクロテトラシラン、デカブロモシクロペンタシラン、ベンタブロモシクロペンタシラン、ドデカブロモシクロヘキサシラン、ヘキサブロモシクロヘキサシラン、テトラデカブロモシクロヘプタシラン、ヘプタブロモシクロヘプタシランなどのハロゲン化環状ケイ素化合物が挙げられる。 $m = 2n - 2$ である化合物の具体例としては、1、1' - ピスシクロブタシラン、1、1' - ピスシクロペンタシラン、1、1' - ピスシクロヘキサシラン、1、1' - ピスシクロヘプタシラン、1、1' - シクロブタシリルシクロペンタシラン、1、1' - シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1、1' - シクロブタシリルシクロヘプタシラン、1、1' - シクロヘキサシリルシクロヘブタシラン、スピロ[2、2]ペンタシラン、スピロ[3、3]ヘプタシラン、スピロ[4、4]ノナシラン、スピロ[4、5]デカシラン、スピロ[4、6]ウンデカシラン、スピロ[5、

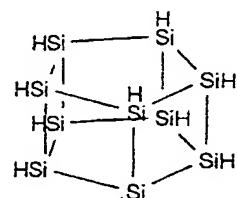
5] ウンデカシラン、スピロ[5、6]ドテカシラン、スピロ[6、6]トリデカシランなどの2個の環系を有する水素化ケイ素化合物およびこれらの水素原子の一部またはすべてをSiH₃基やハロゲン原子に置換したケイ素化合物が挙げられる。また、m=nである化合物の具体例としては下記式の化合物1～化合物5のような多環系を有する水素化ケイ素化合物およびこれらの水素原子の一部またはすべてを部分的にSiH₃基やハロゲン原子に置換したケイ素化合物を挙げられる。これら化合物は2種以上を混合して使用することができる。



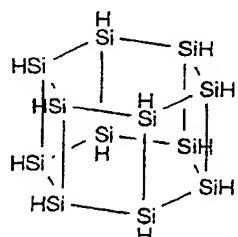
化合物1



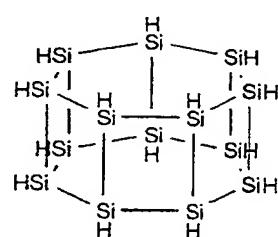
化合物2



化合物3

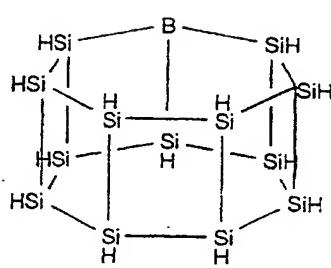
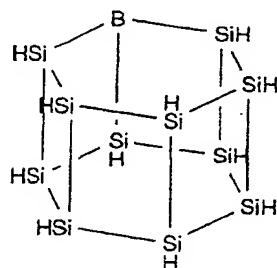
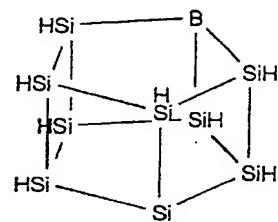
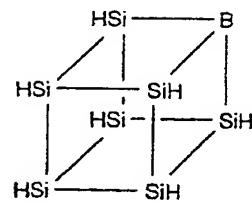
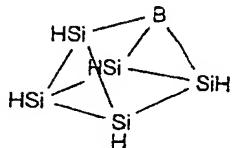
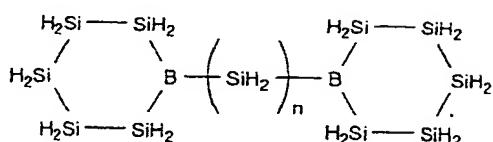
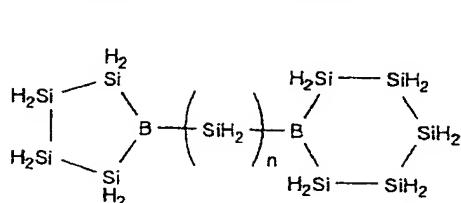
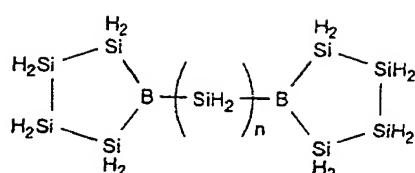
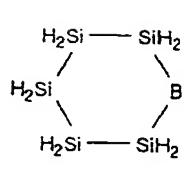
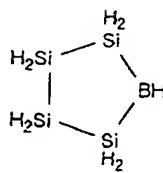


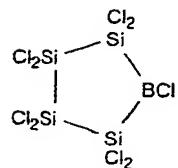
化合物4



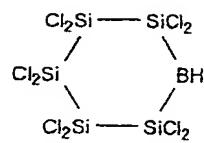
化合物5

一方、本発明において使用される一般式(II) Si_aX_bY_cで表わされる化合物の具体例としては、下記式の化合物6～化合物27で示す変性シラン化合物を挙げることができる。

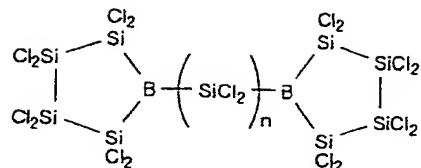




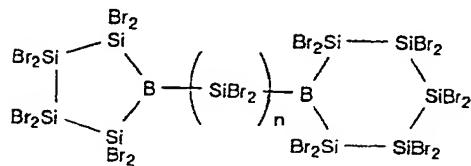
化合物 1 6



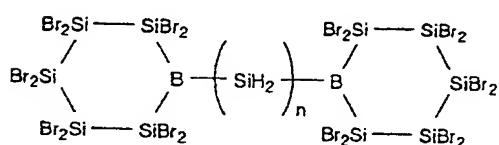
化合物 1 7



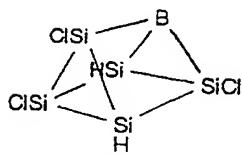
化合物 1 8



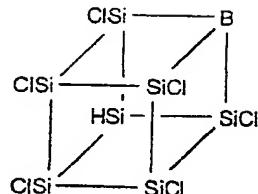
化合物 1 9



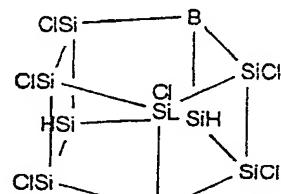
化合物 2 0



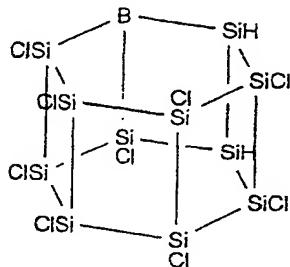
化合物 2 1



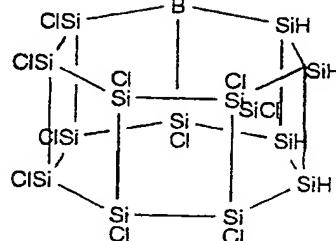
化合物 2 2



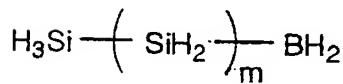
化合物 2 3



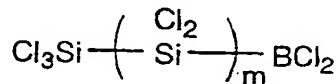
化合物 2 4



化合物 2 5



化合物 2 6



化合物 2 7

ここで、化合物8、9、10、18、19および20中のnは0以上の整数を表し、化合物26および27中のmは2以上の整数を表す。なお、これらの式ではホウ素による変性シラン化合物のみを挙げたが、リンによる変性シラン化合物としてもホウ素による変性シラン化合物と同様の骨格を有する変性シラン化合物を挙げることができる。

本発明では、上述したような変性シラン化合物を溶液中のケイ素化合物として単独で使用してもよいし、変性されていない前記シラン化合物と混合して使用することができる。変性シラン化合物と変性されていないシラン化合物との混合割合はホウ素あるいはリンの変性元素の含有率により異なるが、ケイ素原子に対して変性元素が1ppb～25%程度である。

本発明では、上述したようなケイ素化合物を溶媒に溶解した溶液をインクジェット法に適用する。本発明で使用する溶媒は室温での蒸気圧が0.001～50mmHgであることが好ましい。蒸気圧が50mmHgより高い場合には、インクジェット法で液滴を吐出する際に乾燥によるノズル詰まりが起こりやすく、安定な吐出が困難となることがある。一方、蒸気圧が0.001mmHgより低い場合には吐出したインクの乾燥が遅くなりケイ素化合物に溶媒が残留し易くなり、後工程の熱および／または光処理後にも良質のシリコン膜が得られ難いことがある。

本発明で使用する溶媒としては、ケイ素化合物を溶解し溶媒と反応しないものであれば特に限定されないが、n-ヘプタン、n-オクタン、デカン、トルエン、キシレン、シメン、デュレン、インテン、ジベンテン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、シクロヘキシルベンゼンなどの炭化水素系溶媒の他、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、p-ジオキサンなどのエーテル系溶、さらにプロピレンカーボネート、アーブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、シクロヘキサノンなどの極性溶媒を挙げることができる。

これらの内、ケイ素化合物の溶解性と該溶液の安定性の点で炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、さらに好ましい溶媒としては炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でも、或いは2種以上の混合物としても使用できる。特に炭化水素系溶媒は、ケイ素化合物の溶解性を向上させ、後述する熱処理や光処理時のケイ素化合物の残留を抑制する観点で好適である。

本発明では、インクジェット法に適用されるインク組成物（溶液）は、溶質として上記ケイ素化合物および／または変性ケイ素化合物との混合物と、また溶媒として上記例示のものを混合して調製されるが、溶質の濃度は所望のシリコン膜厚に応じて調製することができる。好ましくは、0.01～10wt%とする。0.01%より薄い場合は、均一な塗布膜が得られず、必要膜厚を得るために吐出回数を増やす必要がある。10%より濃い場合は粘度が高くなり、吐出に影響を与える。

これらの溶液は目的の機能を損なわない範囲で必要に応じてフッ素系、シリコーン系、ノニオン系などの表面張力調節材を微量添加することができる。これらの溶液は目的の機能を損なわない範囲で必要に応じてフッ素系、シリコーン系、ノニオン系などの表面張力調節材を微量添加することができる。このノニオン系表面張力調節材は、溶液の塗布対象物への濡れ性を良好化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の発生などを防止しに役立つものである。

かかる非イオン性界面活性剤としては、フッ化アルキル基もしくはバーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤、又はオキシアルキル基を有するポリエーテルアルキル系界面活性剤を挙げることができる。前記フッ素系界面活性剤としては、 $C_9F_{19}CONHC_{12}H_{25}$ 、 $C_8F_{17}SO_2NH-(C_2H_4O)_6H$ 、 $C_9F_{17}O$ （ブルロニックL-35）、 C_9F_{17} 、 $C_9F_{17}O$ （ブルロニックP-84）、 C_9F_{17} 、 C_9F_7O （テトロニック-704） $(C_9F_{17})_2$ などを挙げることができる。（ここで、ブルロニックL-35：旭電化工業（株）製、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロック共重合体、平均分子量1,900；ブルロニックP-84：旭電化工業（株）製、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロック共重合体、平均分子量4,200；テトロニック-

704：旭電化工業（株）製、N, N, N', N'－テトラキス（ポリオキシブロピレン－ポリオキシエチレンブロック共重合体）、平均分子量5,000などを挙げることができる。

これらのフッ素系界面活性剤の具体例としては、エフトップEF301、同EF303、同EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F173（大日本インキ（株）製）、アサヒガードAG710（旭硝子（株）製）、フロラードFC-170C、同FC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（旭硝子（株）製）、BM-1000、同1100（B. M-Chemie社製）、Schsego-Fluor（Schwegmann社製）などを挙げることができる。

又ポリエーテルアルキル系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシブロピレンブロックポリマーなどを挙げることができる。

これらのポリエーテルアルキル系界面活性剤の具体例としては、エマルゲン105、同430、同810、同920、レオドールSP-40S、同TW-L120、エマノール3199、同4110、エキセルP-40S、ブリッジ30、同5.2、同72、同92、アラッセル20、エマゾール320、ツイーン20、同60、マージ45（いずれも（株）花王製）、ノニボール55（三洋化成（株）製）などを挙げることができる。上記以外の非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリアルキレンオキサイドブロック共重合体などがあり、具体的にはケミスタット2500（三洋化成工業（株）製）、SN-EX9228（サンノブコ（株）製）、ノナール530（東邦化学工業（株）製）などを挙げることができる。

かくして調製したケイ素化合物含有溶液の粘度は1～50mPa・sの範囲に入ることが好ましい。粘度が1mPa・sより小さい場合にはインクジェット法におけるノズル周辺部がインクの流出により汚染され易く、また粘度が50mPa・sより大きい場合は、ノズル孔での目詰まり頻度が高くなり円滑な液滴の吐出が困難となり得る。

さらに、かくして調製したケイ素化合物含有溶液の表面張力は20～70dyn/cmの範囲に入るものとすることが好ましい。表面張力が20dyn/cm未満であると、インク組成物のノズル面に対する濡れ性が増大するため飛行曲がりが生じ易くなる。また、70dyn/cmを超えるとノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないためインク組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

本発明で溶液の供給に使用するインクジェット方式の液滴吐出装置は任意の液滴を一定量吐出できるものであれば如何なる機構のものでもよく、特に数十ng程度の液滴を形成、吐出できる圧電素子を用いたインクジェット方式、ヒーターの熱エネルギーを利用して気泡を発生させるバブルジェット方式などいずれの方式のものでも構わない。さらに必要に応じてスピンドルコート、ディップコート、スプレーコート、ロールコート、カーテンコート等の一般的な塗布方式を組み合わせることもできる。上記インクジェット方式でシリコン前駆体を含有するインク組成物を塗布するときの雰囲気は通常アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガス中であり、温度はインク材料の特性により室温から100°C程度まで適宜選ぶことができる。

本発明において、インクジェット方式でケイ素化合物含有溶液の吐出に使用する基板については特に限定されないが、通常の石英、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラスの他、ITOなどの透明電極、金、銀、銅、ニッケル、チタン、アルミニウム、タンクスチタンなどの金属基板、さらにこれらの金属を表面に有するガラス、プラスチック基板などを使用することができる。

本発明では、インクジェット法により形成されたケイ素化合物溶液の塗膜は、熱処理および/または光処理に供される。これらの処理を行う場合の雰囲気としては、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気中で行うが必要に応じ

て水素などの還元性ガスをこれらに少量混合して使用することもできる。熱処理は、インク（溶液）を塗布後、溶媒の除去と金属シリコン膜への変換を目的に行うものである。乾燥処理は溶媒の沸点（蒸気圧）、圧力およびケイ素化合物の熱的挙動により適宜定めれば良く、特に限定されるものではない。金属シリコン膜への変換は通常アルゴン雰囲気あるいは水素を含有したアルゴン中で100～800°C程度で、好ましくは200～600°C程度で、さらに好ましくは300°C～500°C程度で処理され、一般に到達温度が約550°C以下の温度ではアモルファス状、それ以上の温度では多結晶状のシリコン膜が得られる。到達温度が300°C未満の場合は、ケイ素化合物の熱分解が十分に進行せず、十分な厚さのシリコン膜を形成できない場合がある。多結晶状のシリコン膜を得たい場合は、上記で得られたアモルファス状シリコン膜にレーザーを照射して多結晶シリコン膜に変換することができる。上記レーザーを照射する場合の雰囲気も、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス、もしくはそれらに水素などの還元性ガスを混入したもの用いることが好ましい。

本発明では、インクジェット法により形成したケイ素化合物の塗膜は、塗膜中の溶媒を除去する前または／および溶媒を除去した後に、不活性ガス雰囲気中で光処理に供されることも可能である。溶媒可溶性のケイ素化合物は本光処理による開環反応により溶媒不溶性の強靭な塗膜になるだけでなく、光処理の後で行われる熱処理または／および光処理と同時に行われる熱処理によって光学的、電気的特性に優れたシリコン塗膜に変換される。

本発明で使用する光の光源としては、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源は一般には、10～5000Wの出力のものが用いられるが、通常100～1000Wで十分である。これらの光源の波長はケイ素化合物および光開環ケイ素化合物塗膜が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが通常170nm～600nmである。また、多結晶状シリコン膜への変換効率の点でレーザー光の使用が特に好ましい。これらの光処理

時の温度は通常室温～500°Cであり、得られるシリコン膜の半導体特性に応じて適宜選ぶことができる。

以下に、本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

尚、これら実施例においてインク組成物の粘度および表面張力は20°Cでの値である。

(実施例1)

シクロペニタシラン0.05gをデカヒドロナフタレン7g、テトラヒドロナフタレン3gの混合溶媒に溶かしたケイ素化合物含有溶液（インク）を調製した。この溶液の粘度は3.2 mPa・s、表面張力は33 dyn/cmであった。第1図は本実施例におけるインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物含有インク11を圧電素子からなるインクジェットヘッド12を用いてアルゴン雰囲気下で石英基板13にパターン塗布を行った。この基板をアルゴン雰囲気中で200°Cで乾燥した後、500°Cで熱分解を行ったところ、第1図（b）および（c）に示した膜厚35nmの金属シリコン膜（直径50μmの膜領域）15のパターンが得られた。（b）は断面図であり、（c）は（b）を上から見た図である。このシリコン膜のESCAによる表面組成分析をおこなったところケイ素原子のみを検出した。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜にアルゴン雰囲気中で波長308nmのエキシマレーザーをエネルギー密度300mJ/cm²で照射し、第1図（d）に示した多結晶シリコン膜（直径50μmの膜領域）16のパターンを得た。ラマンスペクトルの結果から結晶化率は80%であった。

(実施例2)

ヘキサクロルシクロヘキシラン0.2gをシクロヘキシルベンゼン5g、シン5gの混合溶媒に溶かしたケイ素化合物含有溶液（インク）を調製した。この溶液の粘度は4.8 mPa・s、表面張力は32 dyn/cmであった。第2図は本実施例におけるインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物含有インク21を圧電素子からなるインクジェ

ットヘッド 2 2 を用いてアルゴン雰囲気下で石英基板 2 3 にパターン塗布を行った。この基板を 5 %水素を含むアルゴン雰囲気中で 2 5 0 °C で乾燥した後、さらに 5 0 0 W の高圧水銀ランプで 3 0 分間紫外線を照射しながら 4 5 0 °C にて熱処理を行ったところ、第 2 図 (b) および (c) に示した膜厚 8 0 nm の金属シリコン膜 ($50 \times 50 \mu\text{m}$ の膜領域) 2 5 のパターンが得られた。このシリコン膜を ESCA による表面組成分析を行ったところケイ素原子のみを検出した。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、1 0 0 % アモルファス状態であった。このアモルファス状シリコン膜をアルゴン / 水素雰囲気中でさらに 8 0 0 °C の熱処理を行い、第 2 図 (d) に示した結晶化率 5 0 % の多結晶シリコン膜 ($50 \times 50 \mu\text{m}$ の膜領域) 2 6 のパターンを得た。

(実施例 3)

1-ボラヘキサブリズマン (化合物 1 1) 0. 1 g をテトラヒドロナフタレン 7 g、シクロヘキシルベンゼン 3 g の混合溶媒に溶かしたケイ素化合物含有溶液 (インク) を調製した。この溶液の粘度は 4. 2 mPa · s、表面張力は 3 6 dyne/cm であった。第 3 図は本実施例におけるインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物含有インク 3 1 を圧電素子からなるインクジェットヘッド 3 2 を用いてアルゴン雰囲気下で石英基板 3 3 にパターン塗布を行った。この基板をアルゴン雰囲気中で 2 5 0 °C で乾燥した後、5 0 0 °C で熱分解を行ったところ、第 3 図 (b) および (c) に示した膜厚 7 0 nm の金属シリコン膜 (直径 $50 \mu\text{m}$ の膜領域) 3 5 のパターンが得られた。このシリコン膜の ESCA による表面組成分析をおこなったところケイ素原子とホウ素原子のみを検出し、その比は 5 : 1 であった。このシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、1 0 0 % アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜にアルゴン雰囲気中で波長 3 0 8 nm のエキシマレーザーをエネルギー密度 350 mJ/cm^2 で照射し、第 3 図 (d) に示した多結晶シリコン膜 (直径 $50 \mu\text{m}$ の膜領域) 3 6 のパターンを得た。ラマンスペクトルの結果から結晶化率は 7 5 % であった。

(実施例 4)

1-ホスホシクロペンタシラン 0. 0 5 g をデカヒドロナフタレン 8 g、シク

ロヘキシリベンゼン 2 g の混合溶媒に溶かしたケイ素化合物含有溶液（インク）を調製した。この溶液の粘度は 4.0 mPa · s、表面張力は 36 dyn/cm であった。

図 4 は本実施例におけるインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物含有インク 4 1 を圧電素子からなるインクジェットヘッド 4 2 を用いてアルゴン雰囲気下で石英基板 4 3 にパターン塗布を行った。この基板を 5 % 水素を含むアルゴン雰囲気中で 150 °C で乾燥させながら、同時に 500 W の高圧水銀ランプで 10 分間紫外線を照射したところ、開環反応により溶媒不溶性のポリシランの強靭な塗膜が形成された。この塗膜をさらにアルゴン雰囲気中で 500 °C で熱分解を行い、第 4 図 (b) および (c) に示した膜厚 25 nm の金属シリコン膜 (50 × 50 μm の膜領域) 4 5 のパターンが得られた。このシリコン膜を ESCA による表面組成分析を行ったところケイ素原子とリン原子のみを検出し、その比は 5 : 1 であった。このシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100 % アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜にアルゴン雰囲気中で波長 308 nm のエキシマレーザーをエネルギー密度 300 mJ/cm² で照射し、第 4 図 (d) に示した多結晶シリコン膜 (50 × 50 μm の膜領域) 4 6 のパターンを得た。ラマンスペクトルの結果から結晶化率は 75 % であった。

(実施例 5)

シリルシクロペントシラン 0.5 g をデカヒドロナフタレン 5 g、テトラヒドロナフタレン 5 g の混合溶媒に溶かしたケイ素化合物含有溶液（インク）を調製した。この溶液の粘度は 5.2 mPa · s、表面張力は 34 dyn/cm であった。第 5 図は本実施例におけるインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物含有インク 5 1 を圧電素子からなるインクジェットヘッド 5 2 を用いてアルゴン雰囲気下でポリイミドフィルム基板 5 3 にパターン塗布を行った。この基板をアルゴン雰囲気中で 200 °C で乾燥した後、500 W の高圧水銀灯を照射しながら 350 °C で光分解と熱分解を行ったところ、第 5 図 (b) に示した膜厚 80 nm の金属シリコン膜 (直径 70 μm の膜領域) 5 5 のパターンを得た。このシリコン膜を ESCA による表面組成分

析をおこなったところケイ素原子のみを検出した。さこのシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。

(実施例6)

1-ボラシクロペンタシラン0.01gとシクロペンタシラン0.1gをテトラヒドロナフタレン5g、シクロヘキシルベンゼン5gの混合溶媒に溶かしたケイ素化合物(p型)含有溶液(インク)を調製した。この溶液の粘度は3.8mPa·s、表面張力は35dyn/cmであった。次に、1-ホスホシクロペンタシラン0.01gとシクロペンタシラン0.1gをテトラヒドロナフタレン5g、シクロヘキシルベンゼン5gの混合溶媒に溶かしたケイ素化合物(n型)含有溶液(インク)を調製した。この溶液の粘度は3.7mPa·s、表面張力は36dyn/cmであった。第6図は本実施例におけるインクジェット法によるn型およびp型シリコン薄膜のパターン形成を示したものである。ケイ素化合物(n型)含有インク61ならびにケイ素化合物(p型)含有インク64を圧電素子からなるインクジェットヘッド62を用いてアルゴン雰囲気下で石英基板63にパターン塗布を行った。この基板を5%水素を含むアルゴン雰囲気中で250°Cで乾燥した後、500°Cで熱分解を行い、第6図(b)および(c)に示したn型シリコン膜(50×50μmの膜領域)25n、p型シリコン膜(50×50μmの膜領域)25pのパターンを得た。このシリコン膜をESCAによる表面組成分析を行ったところn型においてはケイ素原子とリン原子の比が50:1、p型においてはケイ素原子とリン原子の比が50:1であった。このシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜にアルゴン雰囲気中で波長308nmのエキシマレーザーをエネルギー密度320mJ/cm²で照射し、第6図(d)に示したn型およびp型多結晶シリコン膜(50×50μmの膜領域)のパターン(26nおよび26p)を得た。ラマンスペクトルの結果から結晶化率は75%であった。

(実施例7)

オクタシラキュバン(化合物2)0.05gをデカヒドロナフタレン5g、テ

トラヒドロナフタレン 5 g の混合溶媒に溶かしたケイ素化合物含有溶液（インク）を調製した。この溶液の粘度は 5.5 mPa・s、表面張力は 34 dyn/cm であった。第 7 図は本実施例におけるインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物含有インク 7 1 を圧電素子からなるインクジェットヘッド 7 2 を用いて水素 3 % 含有アルゴン雰囲気下で石英基板 7 3 にパターン塗布を行った。この基板を基板温度は室温のまま水素 3 % 含有アルゴン雰囲気下で 500 W の高圧水銀灯を 5 分間照射した。その結果、溶剤不溶のポリヒドロシランの膜が形成された。この膜を引き続き水素 3 % 含有アルゴン雰囲気下で 500 °C で熱分解を行ったところ、第 7 図 (b) および (c) に示した膜厚 35 nm の金属シリコン膜（直径 50 μm の膜領域）7 5 のパターンが得られた。（b）は断面図であり、（c）は（b）を上から見た図である。このシリコン膜の ESCA による表面組成分析をおこなったところケイ素原子のみを検出した。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100 % アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜にアルゴン雰囲気中で波長 308 nm のエキシマレーザーをエネルギー密度 300 mJ/cm² で照射し、第 7 図 (d) に示した多結晶シリコン膜（直径 50 μm の膜領域）7 6 のパターンを得た。ラマンスペクトルの結果から結晶化率は 80 % であった。

（実施例 8）

実施例 7 と同じケイ素化合物含有溶液を調製し、圧電素子からなるインクジェットヘッドを用いて水素 3 % 含有アルゴン雰囲気下で石英基板にパターン塗布を行った。この基板を水素 3 % 含有アルゴン雰囲気下で 150 °C で乾燥しながら、500 W の高圧水銀灯を 5 分間照射した。その結果、溶剤不溶のポリヒドロシランの膜が形成された。この膜を実施例 7 と同じ熱分解を行ったところ、実施例 7 と同様のアモルファス状金属シリコン膜パターンが得られた。さらにこのアモルファス状シリコン膜に大気中で実施例 7 と同じ波長とエネルギー密度のエキシマレーザーを照射したところ、第 7 図 (d) に示した多結晶シリコン膜（直径 50 μm の膜領域）7 6 のパターンを得た。ラマンスペクトルの結果から結晶化率は 60 % であった。

以上詳述したように本発明によれば、シリコン前駆体材料を含有する組成物をインクジェット法でパターン塗布し、熱および／または光のエネルギーにより、従来のシリコン膜形成方法とは異なる新しい液相プロセスで、電子材料として所望のシリコン膜（パターン）を形成することができる。

産業上の利用可能性

本発明では、従来のCVD法と異なりシリコン膜形成時に粉末の発生を防止でき、大掛かりな真空プロセスを用いないので、高価な装置を必要としないのみならず大面積の基板上にも容易にかつ必要最低限量の材料で成膜できる。さらにホトリソグラフィー・エッチングのプロセスを経ることなくシリコン膜パターンを形成することができるので、シリコン膜を有するLSI、薄膜トランジスター、光電変換装置、及び感光体などの半導体デバイスを低コストかつ省エネルギープロセスで製造することが可能になる。

請求の範囲

- (1) ケイ素化合物を含有するインク組成物をインクジェット法により基板上にパターン塗布することを特徴とするシリコン膜形成方法。
- (2) 前記インク組成物の塗布を不活性雰囲気中でおこなうことを特徴とする請求の範囲第1項記載のシリコン膜形成方法。
- (3) 基板上にインクジェット法により前記ケイ素化合物を含有するインク組成物を塗布した後、該組成物の溶媒を除去する乾燥工程と該塗布膜内で熱分解および／または光分解する工程を経ることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載のシリコン膜形成方法。
- (4) 前記熱および／または光処理により形成されたシリコン膜を更に、レーザー照射処理することによりアモルファスから多結晶状シリコン膜に変換する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第3項記載のシリコン膜形成方法。
- (5) 前記ケイ素化合物が下記一般式(I)で表されるケイ素化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のシリコン膜形成方法。



(ここで、nは3以上の整数を表し mはnまたは $2n - 2$ または $2n$ または $2n + 2$ の整数を表し、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表す)

- (6) 前記ケイ素化合物が一般式(II)で表されるケイ素化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のシリコン膜形成方法。



(ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、Yはホウ素原子またはリン原子を表し、aは3以上の整数を表し、bはa以上で $2a + c + 2$ 以下の整数を表し、cは1以上でa以下の整数を表す)

- (7) 前記ケイ素化合物として下記一般式(I)で表されるケイ素化合物及び下記一般式(II)で表わされるケイ素化合物を含有する組成物を用いることを特徴とする請求の範囲第1項記載のシリコン膜形成方法。



(ここで、nは3以上の整数を表し mはnまたは $2n - 2$ または $2n$ または $2n + 2$ の整数を表す)

+ 2 の整数を表し、X は水素原子および／またはハロゲン原子を表す)



(ここで、X は水素原子および／またはハロゲン原子を表し、Y はホウ素原子またはリン原子を表し、a は 3 以上の整数を表し、b は a 以上で 2a + c + 2 以下の整数を表し、c は 1 以上で a 以下の整数を表す)

(8) 前記一般式 (I) において、n が 5 以上で 20 以下であることを特徴とする請求の範囲第 5 項又は第 7 項記載のシリコン膜形成方法。

(9) 前記一般式 (II) において、a + c が 5 以上で 20 以下であることを特徴とする請求の範囲第 6 項又は第 7 項記載のシリコン膜形成方法。

(10) 前記組成物において、前記ケイ素化合物を蒸気圧が 0.001 ~ 50 m mHg (室温) の少なくとも一つの溶媒に溶解していることを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 9 項のいずれかに記載のシリコン膜形成方法。

(11) 前記溶媒が炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 10 項記載のシリコン膜形成方法。

(12) 前記組成物における前記ケイ素化合物の濃度が 0.01 ~ 10 wt % であることを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 11 項のいずれかに記載のシリコン膜形成方法。

(13) 前記組成物の粘度が 1 ~ 50 mPa · s、表面張力が 20 ~ 70 dyn/cm であることを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 12 項のいずれかに記載のシリコン膜形成方法。

(14) 下記一般式 (I) で表されるケイ素化合物を含有することを特徴とするシリコン膜を形成するためのインクジェット用インク組成物。



(ここで、n は 3 以上の整数を表し m は n または 2n - 2 または 2n または 2n + 2 の整数を表し、X は水素原子および／またはハロゲン原子を表す)

(15) 下記一般式 (II) で表されるケイ素化合物を含有することを特徴とするシリコン膜を形成するためのインクジェット用インク組成物。



(ここで、X は水素原子および／またはハロゲン原子を表し、Y はホウ素原子また

はリン原子を表し、aは3以上の整数を表し、bはa以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表し、cは1以上でa以下の整数を表す)

(16) 下記一般式(I)で表されるケイ素化合物及び下記一般式(II)で表わされるケイ素化合物を含有することを特徴とするシリコン膜を形成するためのインクジェット用インク組成物。



(ここで、nは3以上の整数を表し、mはnまたは $2n-2$ または $2n$ または $2n+2$ の整数を表し、Xは水素原子および/またはハロゲン原子を表す)



(ここで、Xは水素原子および/またはハロゲン原子を表し、Yはホウ素原子またはリン原子を表し、aは3以上の整数を表し、bはa以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表し、cは1以上でa以下の整数を表す)

(17) 前記一般式(I)において、nが5以上で20以下であることを特徴とする請求の範囲第14項又は16記載のインク組成物。

(18) 前記一般式(II)において、a+cが5または6であることを特徴とする請求の範囲第15項又は第16項記載のインク組成物。

(19) 前記ケイ素化合物を蒸気圧が0.001~50mmHg(室温)の少なくとも一つの溶媒に溶解していることを特徴とする請求の範囲第14乃至第18項のいずれかに記載のインク組成物。

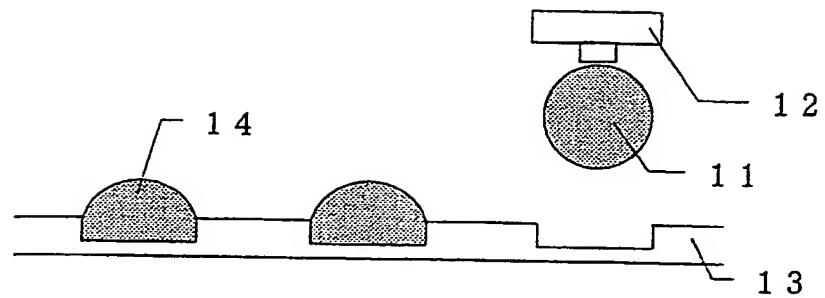
(20) 前記溶媒が炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求の範囲第19項記載のインク組成物。

(21) 前記ケイ素化合物の濃度が0.01~10wt%であることを特徴とする請求の範囲第14項乃至第20項のいずれかに記載のインク組成物。

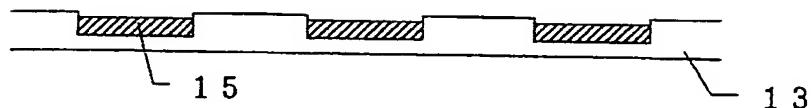
(22) 粘度が1~50mPa·s、表面張力が20~70dyn/cmであることを特徴とする請求の範囲第14項乃至第21項のいずれかに記載のインク組成物。

第 1 図

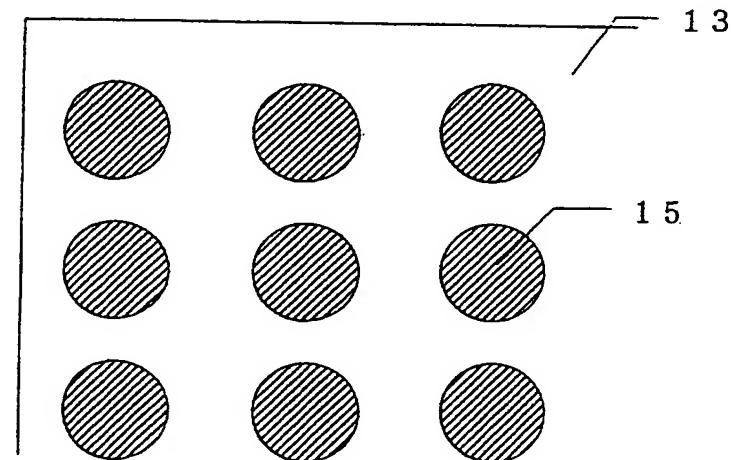
(a)



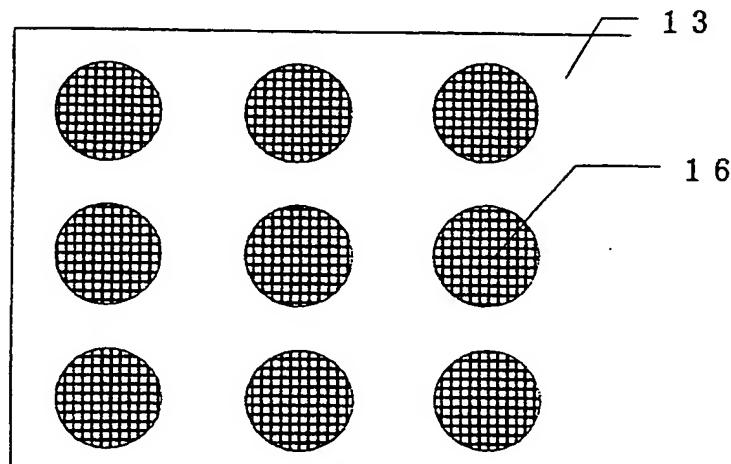
(b)



(c)

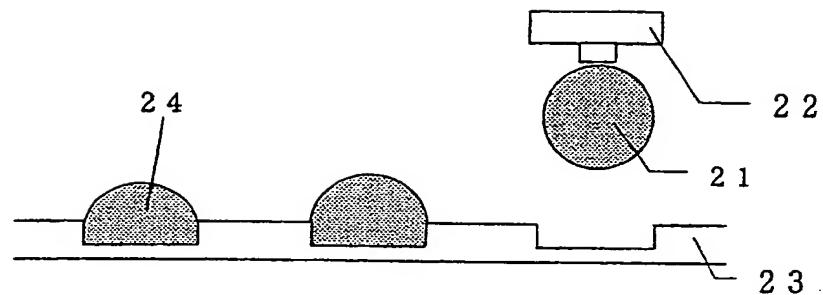


(d)

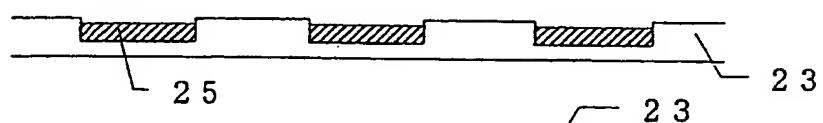


第 2 図

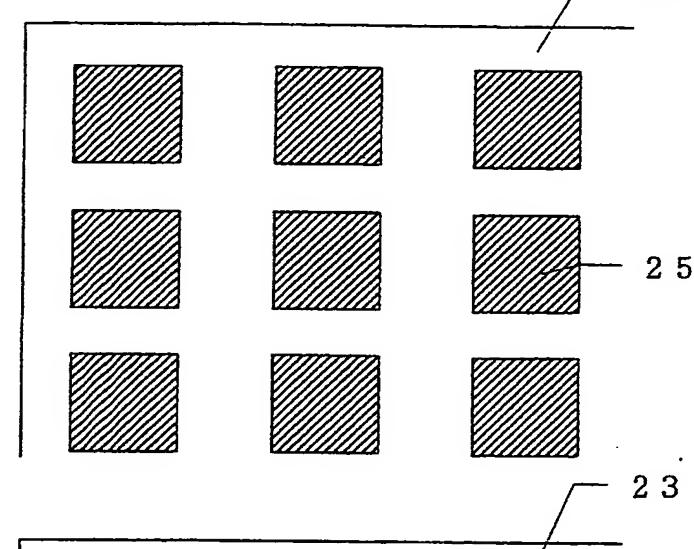
(a)



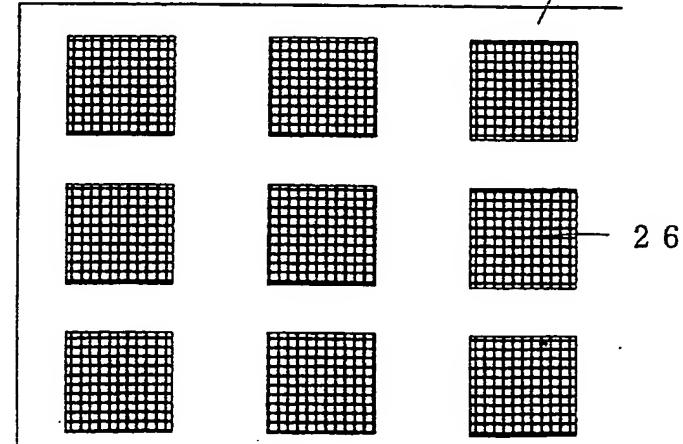
(b)



(c)

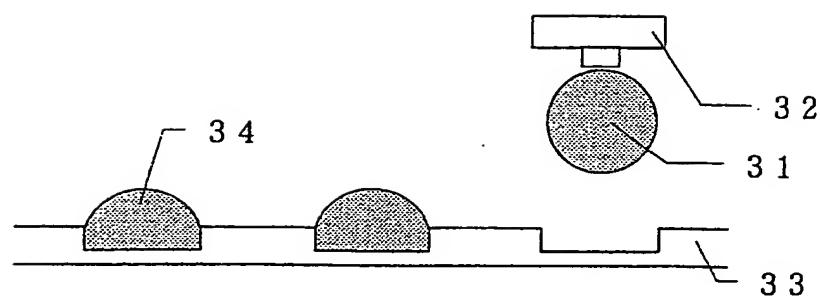


(d)

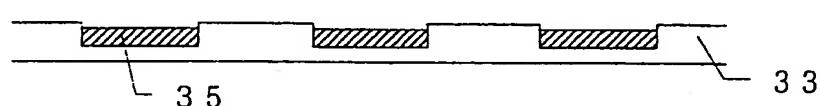


第 3 図

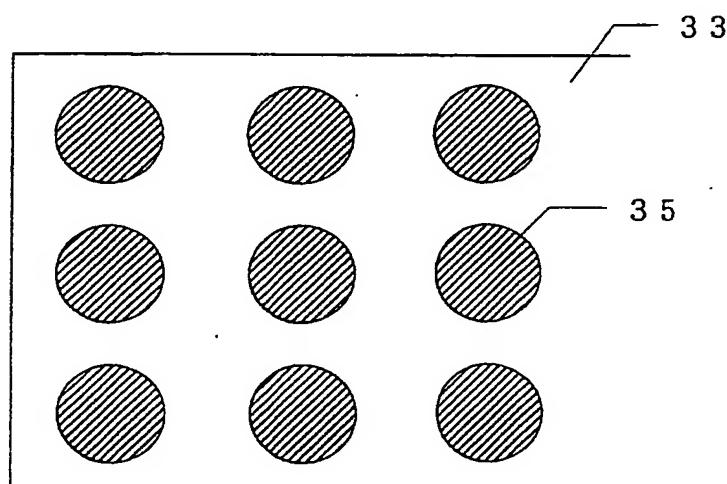
(a)



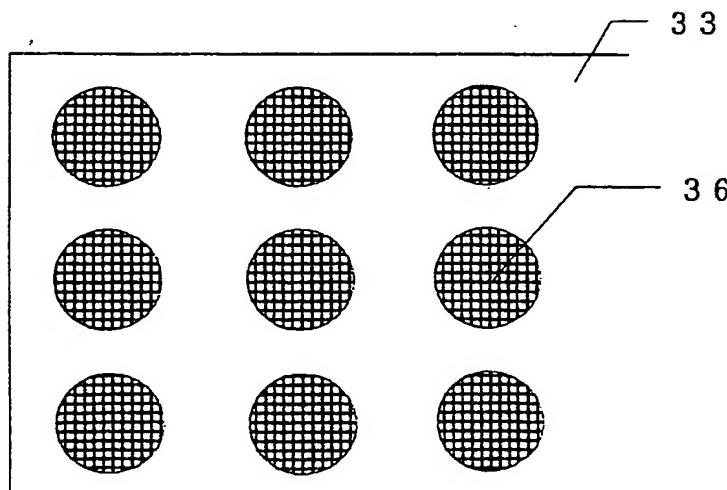
(b)



(c)

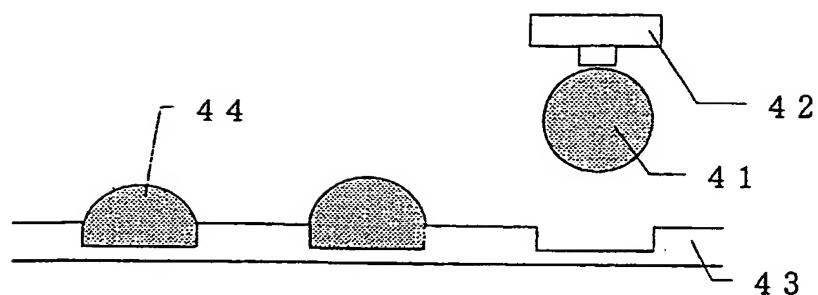


(d)

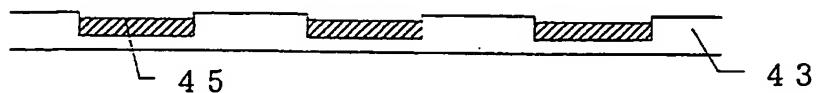


第 4 図

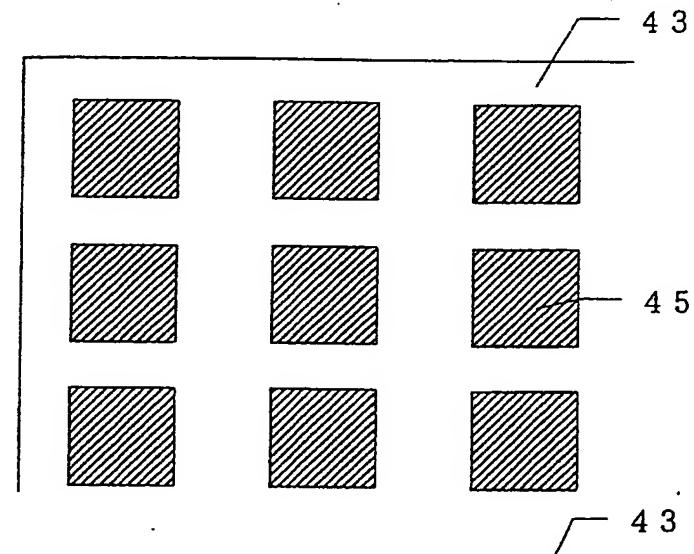
(a)



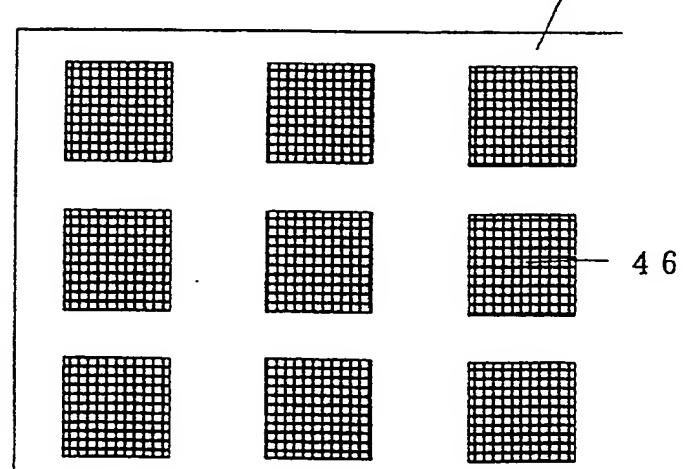
(b)



(c)

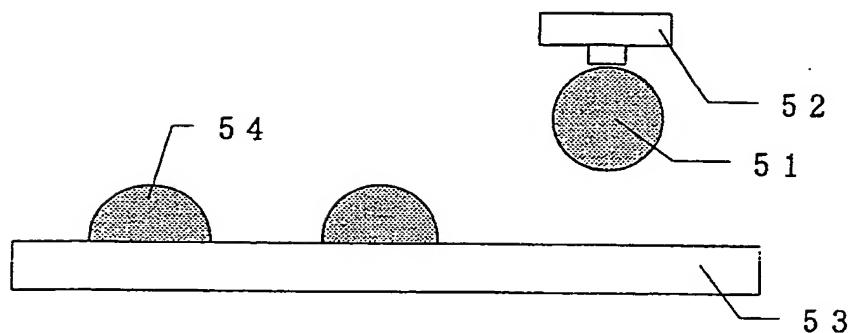


(d)

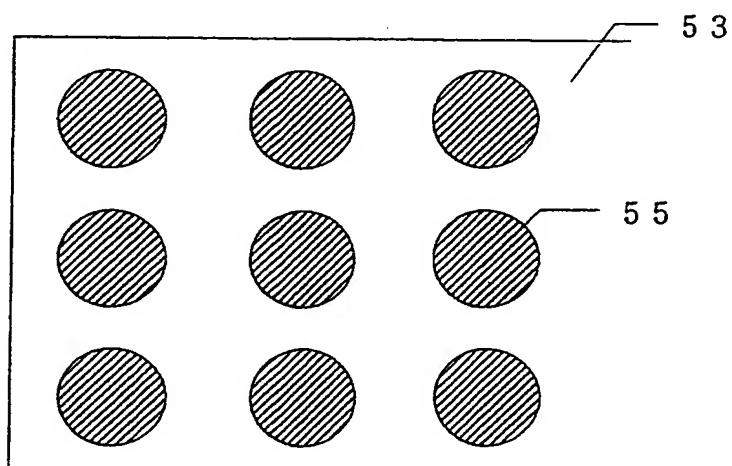


第 5 図

(a)



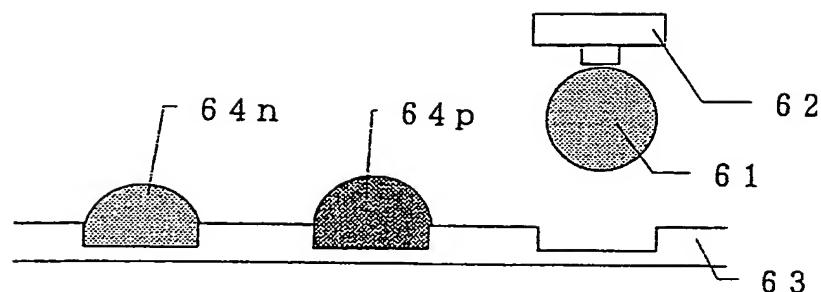
(b)



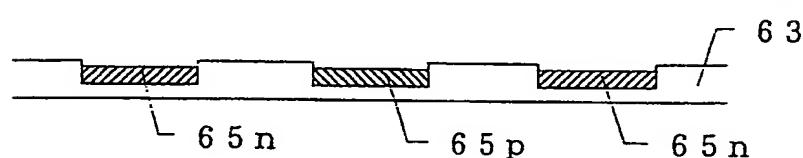
6 / 7

第 6 図

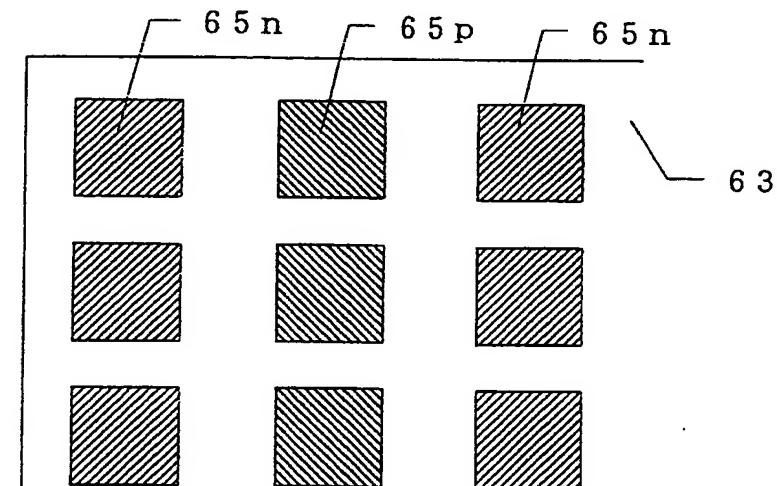
(a)



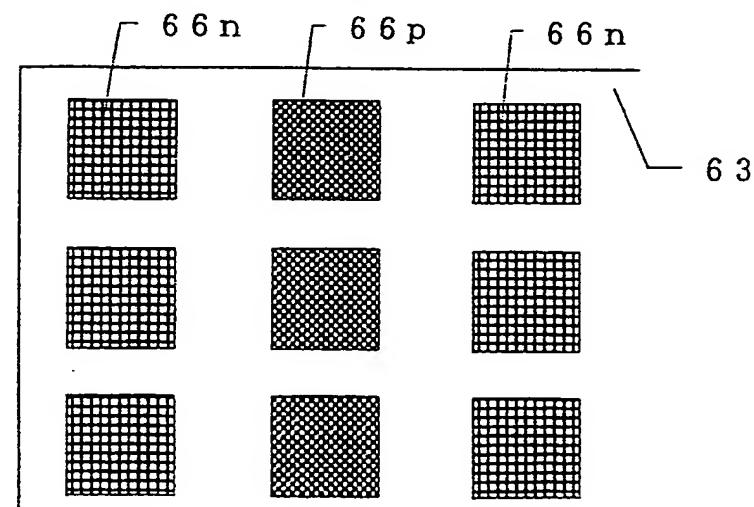
(b)



(c)

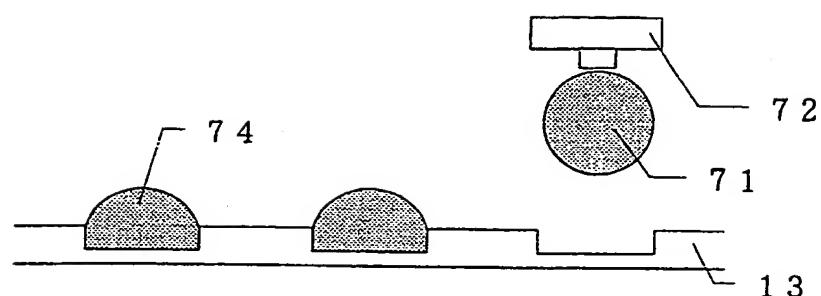


(d)

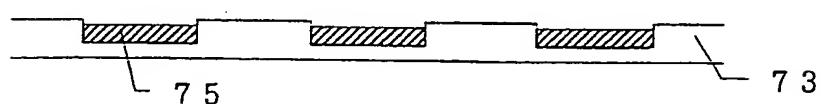


第 7 図

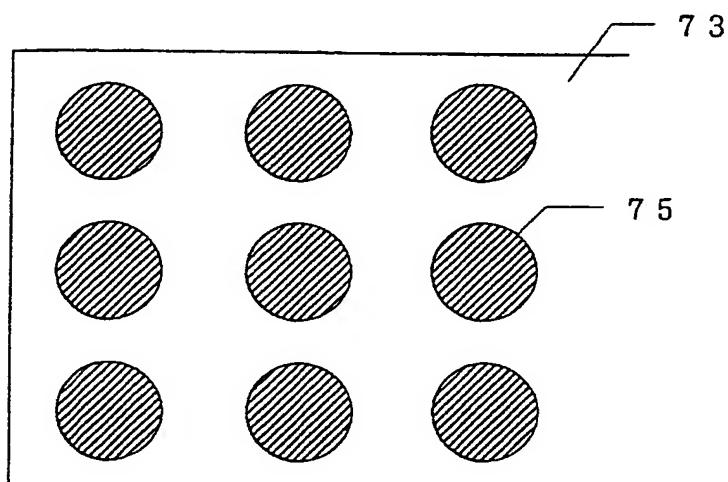
(a)



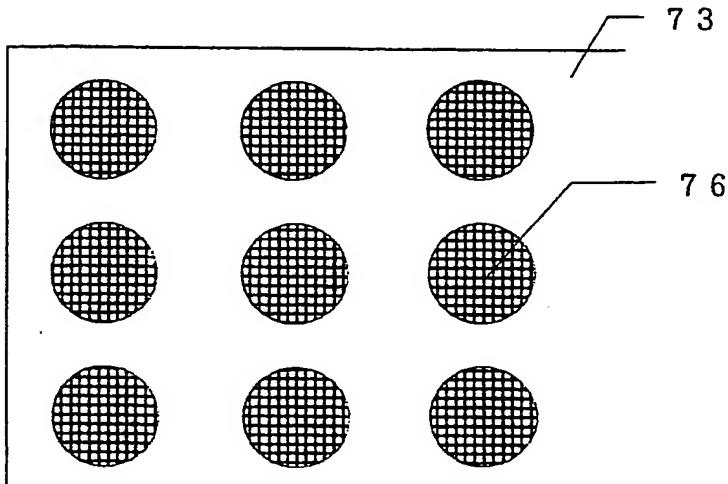
(b)



(c)



(d)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/208, C01B33/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/208, 21/205, 21/20Int.Cl⁷ C01B33/02, 33/03, 33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Kokai Jitsuyo Shian Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-321536, A (Sharp Corporation), 04 December, 1998 (04.12.98), Full text	14,17,19,20
Y	Full text (Family: none)	1-5,8,10,11
Y	JP, 3-215941, A (Hitachi Ltd.), 20 September, 1991 (20.09.91), Claims (Family: none)	1-5,8,10,11
Y	JP, 8-8179, A (Sharp Corporation), 12 January, 1996 (12.01.96), Full text (Family: none)	4
A	JP, 11-79727, A (Sharp Corporation), 23 March, 1999 (23.03.99), Full text (Family: none)	1-22
A	JP, 6-191821, A (Showa Denko K.K.), 12 July, 1994 (12.07.94), Full text (Family: none)	1-22
A	JP, 5-144741, A (Showa Denko K.K.),	1-22

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 June, 2000 (20.06.00)	Date of mailing of the international search report 04 July, 2000 (04.07.00)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01987

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	11 June, 1993 (11.06.93), Full text (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01L 21/208, C01B33/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01L 21/208, 21/205, 21/20,
Int. Cl' C01B 33/02, 33/03, 33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 10-321536, A (シャープ株式会社) 4.12月.1998(04.12.98), 全文, 全文, (ファミリーなし)	14, 17, 19, 20 1-5, 8, 10, 11
Y	JP, 3-215941, A (株式会社日立製作所) 20.9月.1991(20.09.91), 特 許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-5, 8, 10, 11
Y	JP, 8-8179, A (シャープ株式会社) 12.1月.1996(12.01.96), 全文, (ファミリーなし)	4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 20.06.00	国際調査報告の発送日 04.07.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 酒井 英夫 4R 9631 電話番号 03-3581-1101 内線

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-79727, A (シャープ株式会社) 23. 3月. 1999(23. 03. 99), 全文, (ファミリーなし)	1-22
A	JP, 6-191821, A (昭和電工株式会社) 12. 7月. 1994(12. 07. 94), 全文, (ファミリーなし)	1-22
A	JP, 5-144741, A (昭和電工株式会社) 11. 6月. 1993(11. 06. 93), 全文, (ファミリーなし)	1-22